

⑩日本国特許庁(JP) ⑪特許出願公開
⑫公開特許公報(A) 昭54—119563

⑬Int. Cl.² 識別記号 ⑭日本分類 ⑮公開 昭和54年(1979)9月17日
C 08 J 9/16 25(5) H 501.2 庁内整理番号 7365—4F
発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑯発泡複合樹脂粒子

茅ヶ崎市浜見平15—2—501

⑰特 願 昭53—26020
⑱出 願 昭53(1978)3月9日
⑲発 明 者 梶山博之
平塚市中原1—11—17
同 井沢進

⑳発 明 者 吉村正平
富岡市一ノ宮426—4
㉑出 願 人 日本スチレンペーパー株式会社
東京都千代田区内幸町2丁目1
番1号
㉒代 理 人 弁理士 板井一壠

明 細 書

1. 発明の名称 発泡複合樹脂粒子
2. 特許請求の範囲

表面層が発泡ポリオレフィン系樹脂からなり内部が発泡ポリスチレン系樹脂からなる2次発泡可能な発泡複合樹脂粒子。

3. 発明の詳細な説明

本発明は発泡体からなる成形物の原料としてすぐれた性質を有する発泡複合樹脂粒子に関するものである。

断熱材、緩衝材、包装材料等に広く利用されている熱可塑性合成樹脂の発泡体又はその成形物としては、現在ポリオレフィン系のものとポリスチレン系のものがある。これらは軽量且つ安価であり、多くの用途においてすぐれた性能を発揮するため、その消費量は近年急速に増加してきた。しかしながら、ポリオレフィン系のものもポリスチレン系のものも、第1表に示したように物性的には一長一短あり、実用上はかなり厳格な使い分けが行われているのが現状である。たとえばポリ

スチレン系のものは剛性が大であるから重量物の包装に適するが、柔らかな表面を有する物品の包装に用いると傷をつけ易いという欠点を有する。一方、ポリオレフィン系のものは高荷重に耐えないので重量物の包装には適さないが、柔らかいという特徴を生かして軽包装及び貴重品等の包装に主として使われている。

第 1 表

	ポリスチレン系	ポリオレフィン系
剛 性	大	小
柔 軟 性	無	有
もろさ(常温)	もろい	しなやか
低 温 特 性	劣 る	良 好
耐 薬 品 性	劣 る	良 好
断 熱 性	良 好	やや劣る

また製造技術上の問題として、ポリオレフィン系の場合には原料樹脂に含浸させたブタン等揮発性の発泡剤が散逸し易く、発泡剤含浸後は長時間保存できず、しかも発泡粒子成形時の2次発泡性

も悪いという問題があり、ポリスチレン系の場合に比べると、発泡・成形はかなり困難である。

このように一長一短ある従来の発泡体を改良し、ポリオレフィン系の長所とポリスチレン系の長所とを兼備した発泡・成形も容易な発泡体を得ようとする試みとして、例えばポリエチレン粒子にスチレンモノマーを含浸後これを重合させることに より改良したものを原料樹脂として用いる特公昭 52-47515 号公報記載の方法がある。しかしながら、この方法ではスチレンモノマーの含浸量をあまり大きくすることができず、改良効果は不充分且つ不安定なものである。またポリスチレンとポリオレフィンをブレンドしたものをを用いる方法もあるが、ポリスチレン系の欠点であるもろさを解消することはできない。

本発明者らは、上述のような現状に鑑み、発泡剤の保持性が良く発泡・成形が容易であり、しかもよりすぐれた物性を有する成形物を与える原料樹脂又は成形原料となる2次発泡可能な発泡粒子を見いだすべく研究を重ねた結果、本発明を完成

0.5～7mm程度であることが望ましい。

本発明による発泡粒子は、上記樹脂成分中にこれらの樹脂を発泡させるために用いた発泡剤の一部が残存していることにより、加熱すれば2次的に発泡し得るものである。

本発明による発泡樹脂粒子を構成するポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂としてはなんら特殊なものを必要とせず、通常発泡体の製造に使用されるものをいずれも使用することができる。特に好ましい具体例を示すと、ポリオレフィン系樹脂としては低密度ないし高密度のポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・プロピレン共重合体及びこれらの重合体を架橋させたものなどを、ポリスチレン系樹脂としてはポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体などを、それぞれ使用することができる。

次にこのような発泡性複合樹脂粒子を製造する方法につき詳述する。

特開昭54-119563(2)

するに至ったのである。

上記目的を達成することに成功した本発明は、表面層が発泡ポリオレフィン系樹脂からなり内部が発泡ポリスチレン系樹脂からなる複合構造の2次発泡可能な発泡粒子を提供するものである。

第1図は上記本発明による発泡粒子の複合構造を示す断面図であって、1は発泡ポリオレフィン系樹脂、2は発泡ポリスチレン系樹脂である。但し本発明による発泡粒子及びその中にある発泡ポリスチレン系樹脂は図示したような真球状のものに限定されるわけではなく、だ円体その他の任意の形状のものであり得るが、粒子全体は実質的に発泡ポリオレフィン系樹脂で覆われていることが必要である。そして発泡ポリオレフィン系樹脂の平均的膜厚が粒子直径Dの $1/6 \sim 1/100$ であることにより、発泡ポリスチレン系樹脂の体積が全体の30～94%であることが望ましい。ポリスチレン系樹脂が30%未満のときは複合構造としたことによる効果が充分でない。

粒子径は特に限定されるわけではないが、通常

ポリオレフィン系樹脂とポリスチレン系樹脂は同時に、但し別々の押出機を用いて加熱熔融し、熔融物の流れをポリオレフィン系樹脂が精に、ポリスチレン系樹脂が芯になるとく押出口金中で合流させて、太さが約0.5～5mmの線条として押出す。押出された芯・鞘型の複合線条を、それがいまだ熔融状態にある間に、任意の手段で細断して粒状にする。得られる原料樹脂粒子(但しいまだ熔融状態のもの)は切断面に芯部のポリスチレン系樹脂が現れているが、これを直ちに約50℃ないし用いたポリオレフィン系樹脂の軟化点よりも20℃高い温度に(望ましくは60～100℃)加熱された不活性液体中を通過させると、表面張力により全体が球状になると共にポリオレフィン系樹脂が流動してポリスチレン系樹脂の露出面を覆う。なお上記線条の切断は、空气中に押出された線条について空气中で行うのが最も容易であるが、加熱媒体中に導入した線条又は直接加熱媒体中に押出された線条について行なってもよい。加熱媒体としては通常は熱水で充分であり、溶融

樹脂粒子同士の融着を防止するため、炭酸カルシウムや塩基性炭酸マグネシウム等の不溶性無機微粉末を0.01〜3重量%程度分散させておくことが望ましい。融着防止には、外にもポリビニルアルコールやカルボキシメチルセルロースなどが有効である。

粒状化と熱処理を終った原料樹脂は一旦冷却して固化させた後、発泡剤を含浸させるが、表面層が未架橋のポリオレフィン系樹脂である場合は、必要ならば発泡剤含浸に先立ち架橋剤で処理して該樹脂の架橋を行う（架橋は発泡剤含浸と同時にすることもできるが、別々に行うほうがよい。）。架橋剤によるポリオレフィン系樹脂の架橋法と架橋による改質効果は周知であるから、詳細な説明は省略する。

プロパン、ブタン、ヘキタン、ジクロロジフルオロメタン等の低沸点有機化合物からなる発泡剤の含浸は、ポリオレフィン系もしくはポリステレン系の樹脂粒子に対して従来行われているのと同様の方法で行うことができる。簡単に、上記処

特開昭54-119563(3)

理を終った原料樹脂を発泡剤中に浸漬すればよいが、オートクレープ中、水及び発泡剤と共に、50〜150℃好ましくは70〜120℃に加熱すれば、より短時間で含浸を終了する。オートクレープによる含浸法は、含浸を終った後加圧状態のオートクレープから全処理混合物を大気中に放出するとにより樹脂を発泡させて一挙に本発明の発泡粒子を得ることができ、有利である。

オートクレープを用いて発泡剤含浸と発泡を続けて行う方法によらない場合は、含浸処理を終った樹脂粒子を、この種の発泡剤含浸樹脂のいわゆる予備発泡のための加熱処理と同様の処理に付して発泡させる。例えば常圧下で水蒸気処理する周知の方法により、5〜50倍に発泡させる。また発泡剤含浸樹脂粒子を水に分散させ、オートクレープ中で樹脂の軟化温度以上に加熱した後、大気中に一挙に放出して発泡させる特開昭52-77174号公報記載の方法を用いてもよい。

以上のようにして得られる本発明の発泡粒子は、残存する発泡剤が特に芯部の発泡ポリステレン系

樹脂中に良く保持されるから、長時間保存後に成形しても良く再発泡して粒子相互の接着性も良好であるなど、すぐれた成形性を有する。本発明の発泡粒子は、前述の方法によって、2成分の比率が粒子ごとに見ても一定なものとするのは容易であるから、2次発泡性や成形性の粒子間変動は少なく、したがってこれから得られる成形物は発泡体として極めて均質なものである。

また本発明の発泡粒子を2次発泡させながら成形して得られる成形物は、発泡したポリオレフィン系樹脂中に粒状の発泡ポリステレン系樹脂が多数分散したような組織のものとなるから、剛性が大きい反面“こし”が強く、しかも表面はポリオレフィン系樹脂の発泡体のみからなる柔軟で低温特性のすぐれたものである。したがって、特に緩衝材として理想的なものを製造することができる。本発明による発泡粒子をそのまま粒状発泡体として使用する場合にも、物性面で上記成形物の場合とまったく同じ特長を示すことは言うまでもない。

以下実施例により本発明を説明する。なお実施例中「部」とあるのは重量部を意味する。

実施例 1

ポリステレン（軟化点97℃）を内径90mmの押出機に供給し、210℃迄昇温し溶融させた後、芯一軸型複合ダイの内層に送り込んだ。一方別の押出機（内径65mm）に低密度ポリエチレン（メルティンデックス5.0、密度0.923、軟化点95℃）を上記ポリステレン100部に対して30部となるように供給し、上記ダイの外層に送り込み、ダイ内部で上記ポリステレンと含浸させながら直径1mmのオリフィスから空気中へ押出した。かくして形成された上記2成分からなる複合様条を直ちに回転刃で粒状に切断し、80℃の温水を通過させた後冷却、固化させた。得られた樹脂粒子は、ポリステレン粒子がポリエチレンで被覆された平均直径約1mm球状ないし円体状のものであった。この複合樹脂粒子100部を水200部、塩基性炭酸亜鉛1.0部、及びジクミルパーオキシド0.1部の混合物で処理してポリエチレンを架橋させ

特開昭54-119563(4)

(架橋後のポリエチレン層のゲル分率は50%であった)、次いで発泡剤(ジクロロジフルオロメタン)21部を圧入し、攪拌しながら80℃に2時間保持した後冷却した。上記処理後の複合樹脂粒子は発泡剤を15重量%含有しており、これを室温、開放状態で一週間放置したが発泡剤含有率は13重量%に低下したにすぎず、発泡剤の保持性は良好であった。

次にこの発泡性複合樹脂粒子を120℃の水蒸気に接触させて予備発泡させ、高密度0.030g/cm³の発泡複合樹脂粒子を得た。この予備発泡粒子を一週間後板状に成形して得られた発泡成形体の物性を、同程度の密度を有する従来品のそれと共に第2表に示す。

表 2

物 性	架 材	ポリエチレン	ポリスチレン	PS/PE	本発明品
密 度 (g/cm ³)		0.030	0.030	0.034	0.031
25%圧縮強度 (kg/cm ²)		0.7	1.9	1.7	1.8
90°折曲げ試験		折れない	30°で折れる	45°で折れる	折れない

※ PS/PE: スチレンモノマーをポリエチレンに含浸後重合させたもの

実施例 2

ポリスチレン(軟化点98℃)を内径90mmの押出機に供給し、210℃迄昇温し熔融させた後、芯-鞘型複合ダイの内層に送り込んだ。一方、別の押出機(内径65mm)に、低密度ポリエチレン(メルトインデックス3.0、密度0.920、軟化点95℃)を上記ポリスチレン100部に対して30部となるように供給し、上記ダイの外層に送り込み、ダイ内部で上記ポリスチレンと含浸させながら直径1mmのオリフィスから空气中へ押出した。かくして形成された上記2成分からなる複合線条を直ちに回転刃で粒状に切断し、80℃の温水中を通過させた後冷却、固化させた。得られた樹脂粒子は、ポリスチレン粒子がポリエチレンで被覆された平均直径約1mmの球状ないし円体状のものであった。この複合樹脂粒子100部を水200部、塩基性炭酸亜鉛1.0部、及びジクミルパーオキサイド0.1部と共に耐圧容器に仕込み、攪拌下に加熱してポリエチレンを架橋させた後、一旦冷却し、次いでブタン15部を圧入し、攪拌し

ながら105℃に保持した。この後耐圧容器の底部に設けた放出バルブを開放して内容物を常圧帯へ放出し、樹脂粒子を予備発泡させた。得られた発泡粒子は発泡前の粒子と同様の複合構造を有しており、ポリスチレン層、ポリエチレン層とも良く発泡していた。その平均粒径は3.3mm、高密度は0.028g/cm³であった。この発泡粒子を室温、開放状態で一週間放置した後、板状に成形したところ、得られた発泡成形体の高密度は0.031g/cm³であり、成形性は良好であった。また成形体の物性は実施例1によるものと同等であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による発泡粒子の断面図である。

- 1: 発泡ポリオレフィン系樹脂
- 2: 発泡ポリスチレン系樹脂

代理人 弁理士 板 井 一 郎

特開昭54-119563(3)

才 1 図

